





A21

**LUBRICATING OIL COMPOSITION**

**Patent number:** JP2003082377  
**Publication date:** 2003-03-19  
**Inventor:** MORITA EITARO  
**Applicant:** NIPPON OIL CORP  
**Classification:**  
- international: **C10M163/00; C10M167/00; C10M163/00; C10M167/00;**  
(IPC1-7): C10M169/04; C10M129/10; C10M129/54;  
C10M135/06; C10M135/10; C10M135/18; C10M135/20;  
C10M135/32; C10M135/36; C10M139/00; C10M159/22;  
C10M159/24; C10N10/04; C10N10/12; C10N20/00;  
C10N30/00; C10N30/06; C10N40/00; C10N40/04;  
C10N40/12; C10N40/25; C10N40/30  
- european: C10M163/00; C10M167/00  
**Application number:** JP20010282319 20010917  
**Priority number(s):** JP20010282319 20010917

**Also published as:**

 EP1428866 (A1)  
 WO03025104 (A1)  
 US2004171500 (A1)  
 CN1653167 (A)

**Report a data error here****Abstract of JP2003082377**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a lubricating oil composition which excels in abrasion prevention and, simultaneously, has improved fatigue life by the prevention of pitting, particularly a lubricating oil composition suitable as the automotive transmission oil. **SOLUTION:** The lubricating oil composition comprises a lubricating oil base oil and, on the basis of the total amount of the composition, (A) 0.004-0.05 mass%, in terms of the amount of a boron element, boron-containing ashless dispersing agent, (B)  $\geq 0.01$  mass%, in terms of the amount of an alkaline earth metal, alkaline earth metal based detergent having a total base number of 0-500 mgKOH/g, and (C) 0.01-0.3 mass%, in terms of the amount of a sulfur element, sulfur based additive.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-82377  
(P2003-82377A)

(43) 公開日 平成15年3月19日 (2003.3.19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 1 0 M 169/04		C 1 0 M 169/04	4 H 1 0 4
129/10		129/10	
129/54		129/54	
135/06		135/06	
135/10		135/10	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 15 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-282319(P2001-282319)

(22) 出願日 平成13年9月17日 (2001.9.17)

(71) 出願人 000004444

新日本石油株式会社

東京都港区西新橋1丁目3番12号

(72) 発明者 守田 英太郎

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日石三

菱株式会社潤滑油部潤滑油研究所内

(74) 代理人 100103285

弁理士 森田 順之 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 潤滑油組成物

(57) 【要約】

【課題】 摩耗防止性に優れ、併せてピッチング防止による疲労寿命が改善された潤滑油組成物、特に自動車用変速機油として好適な潤滑油組成物を提供すること。

【解決手段】 潤滑油基油に、組成物全量基準で、

(A) ホウ素含有無灰分散剤を、ホウ素元素量として0.004~0.05質量%、(B) 全塩基価0~500mg KOH/gのアルカリ土類金属系清浄剤を、アルカリ土類金属量として0.01質量%以上、(C) イオウ系添加剤を、イオウ元素量として0.01~0.3質量%を配合してなることを特徴とする潤滑油組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 潤滑油基油に、組成物全量基準で、

(A) ホウ素含有無灰分散剤を、ホウ素元素量として 0.004～0.05 質量%、(B) 全塩基価 0～500 mg KOH/g のアルカリ土類金属系清浄剤を、アルカリ土類金属量として 0.01 質量%以上、および (C) イオウ系添加剤を、イオウ元素量として 0.01～0.3 質量%、を配合してなることを特徴とする潤滑油組成物。

【請求項 2】 前記 (A) 成分がホウ素化合物で変性したコハク酸イミドであることを特徴とする請求項 1 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 3】 前記 (B) 成分のアルカリ土類金属がカルシウムもしくはマグネシウムであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 4】 前記 (B) 成分がスルホネートもしくはサリシレートであることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかの項に記載の潤滑油組成物。

【請求項 5】 前記 (C) 成分が、(C-1) チアゾール化合物、(C-2) チアジアゾール化合物、(C-3) ジチオカーバメート化合物、(C-4) モリブデンジチオカーバメート化合物、(C-5) ジハイドロカルビルポリサルファイド化合物、および (C-6) 硫化エステル化合物のうちから選ばれる少なくとも 1 種の化合物であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかの項に記載の潤滑油組成物。

【請求項 6】 自動車用変速機に使用されることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかの項に記載の潤滑油組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、潤滑油組成物に関し、詳しくは優れた摩耗防止性と長い疲労寿命を有する自動車用変速機に好適な潤滑油組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】自動車用自動変速機は、トルクコンバータ、遊星ギヤ、軸受、湿式クラッチ、およびこれらを制御する油圧制御機構から構成されるが、近年、自動車エンジンの高出力化、自動変速機のコンパクト化が進むとともに、従来よりさらに一層変速機への負荷が増大している。この変速機に充填される潤滑油である変速機油は、ベアリング、歯車などにおいて、高い潤滑性能を維持した状態で優れた極圧性、摩耗防止性を備えていること、またピッチングやフレーキング（損傷などによる潤滑面の欠陥）等を長期にわたり防止する疲労寿命に優れているが要求される。

【0003】このような要求を達成するために、例えば自動車用変速機油等の潤滑油には、優れた極圧性、摩耗防止性を有する、イオウ系添加剤やリン系添加剤を添加

することが知られている。このうちイオウ系添加剤は、極圧性に優れる反面、金属表面に対する活性が強いため、腐食摩耗による摩耗が避けられず、単独で使用するには問題がある。一方、リン系添加剤はイオウ系添加剤と比較して、金属表面に対する活性が弱いため、腐食摩耗などによる摩耗は少ないものの、過酷な条件下での極圧性が要求される自動車用変速機に対しては、リン系添加剤を単独で使用的場合にはピッチングやフレーキングを防止する極圧性能が不足して問題になることが多い。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、以上のような事情に鑑み、摩耗防止性に優れ、併せてピッチング防止による疲労寿命が改善された潤滑油組成物、特に自動車用変速機油として好適な潤滑油組成物を提供することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、特定のホウ素含有無灰分散剤、アルカリ土類金属系清浄剤、およびイオウ系添加剤を併用することで、摩耗防止性、更にピッチング防止による疲労寿命を改善できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち本発明は、潤滑油基油に、組成物全量基準で、(A) ホウ素含有無灰分散剤を、ホウ素元素量として 0.004～0.05 質量%、(B) 全塩基価 0～500 mg KOH/g のアルカリ土類金属系清浄剤を、アルカリ土類金属量として 0.01 質量%以上、および (C) イオウ系添加剤を、イオウ元素量として 0.01～0.3 質量%、を配合してなることを特徴とする潤滑油組成物。

【0007】本発明においては、前記 (A) 成分がホウ素化合物で変性したコハク酸イミドであることが好ましい。また、前記 (B) 成分のアルカリ土類金属がカルシウムもしくはマグネシウムであることが好ましい。また、前記 (B) 成分がスルホネートもしくはサリシレートであることが好ましい。また、前記 (C) 成分が、(C-1) チアゾール化合物、(C-2) チアジアゾール化合物、(C-3) ジチオカーバメート化合物、(C-4) モリブデンジチオカーバメート化合物、(C-5) ジハイドロカルビルポリサルファイド化合物、および (C-6) 硫化エステル化合物のうちから選ばれる少なくとも 1 種の化合物であることが好ましい。また、本発明の潤滑油組成物は、自動車用変速機に使用されることが好ましい。

## 【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳述する。

## 【0009】(1) 潤滑油基油

本発明の潤滑油組成物における潤滑油基油としては、通常の潤滑油の基油として用いられる任意の鉱油及び／又

は合成油が使用できる。鉱油としては、具体的には例えば、原油を常圧蒸留及び減圧蒸留して得られた潤滑油留分を、溶剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、溶剤脱ろう、接触脱ろう、水素化精製、硫酸洗浄、白土処理等の精製処理等を適宜組み合わせることで精製したパラフィン系、ナフテン系等の油やノルマルパラフィン等が使用できる。

【0010】また合成油としては、特に制限はないが、ポリ- $\alpha$ -オレフィン（例えば、1-オクテンオリゴマー、1-デセンオリゴマー、エチレン-プロピレンオリゴマー等）又はその水素化物、イソブテンオリゴマー又はその水素化物、イソパラフィン、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン、ジエステル（例えば、ジトリデシルグルタレート、ジ2-エチルヘキシルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジトリデシルアジペート、ジ2-エチルヘキシルセバケート等）、ポリオールエステル（例えば、トリメチロールプロパンカプリレート、トリメチロールプロパンペラルゴネート、ペンタエリスリトール2-エチルヘキサノエート、ペンタエリスリトールペラルゴネート等）、ポリオキシアリキレングリコール、ジアルキルジフェニルエーテル、並びにポリフェニルエーテル等が使用できる。潤滑油基油の動粘度は、特に限定されず、通常100℃における動粘度は1~20 mm<sup>2</sup>/s、好ましくは2~10 mm<sup>2</sup>/sである。

【0011】(2) (A) ホウ素含有無灰分散剤  
本発明の潤滑油組成物における(A)成分は、ホウ素含有無灰分散剤である。本発明の(A)成分としては、ホウ素を含有していることが重要である。(A)成分としてホウ素を含有しない無灰分散剤を用いた場合は、後に述べる(B)成分および(C)成分と併用しても、ピッチングやフレーキングなどの疲労を防止する性能が十分発揮できなくなるばかりか、潤滑油組成物としての耐摩耗性や酸化安定性に劣るため本発明の目的を達成できない。(A)成分中のホウ素含有量は任意であるが、上述の疲労寿命と耐摩耗性に優れることから、その含有量の下限値は0.2質量%であることが好ましく、より好ましくは0.4質量%である。一方、その含有量の上限値は4質量%であることが好ましく、より好ましくは2.5質量%である。

【0012】(A)成分としては、具体的には、例えば炭素数40~400のアルキル基又はアルケニル基を分子中に少なくとも1個有する含窒素化合物又はその誘導体等の、ホウ素化合物による変性物が挙げられ、これらの中から任意に選ばれる1種類あるいは2種類以上を配合することができる。このアルキル基又はアルケニル基としては、直鎖状でも分枝状でも良いが、好ましいものとしては、具体的には、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン等のオレフィンのオリゴマーや、エチレンとプロピレンのコオリゴマーから誘導される分枝状アルキル基や分枝状アルケニル基等が挙げられる。このアルキル

基又はアルケニル基の炭素数は任意であるが、好ましくは40~400、より好ましくは60~350である。アルキル基又はアルケニル基の炭素数が40未満の場合は化合物の潤滑油基油に対する溶解性が低下する恐れがあり、一方、アルキル基又はアルケニル基の炭素数が400を超える場合は、潤滑油組成物の低温流動性が悪化する恐れがあるため、それぞれ好ましくない。

【0013】前記含窒素化合物又はその誘導体の具体例としては、例えば、

(A-1) 炭素数40~400のアルキル基又はアルケニル基を分子中に少なくとも1個有するコハク酸イミド、あるいはその誘導体

(A-2) 炭素数40~400のアルキル基又はアルケニル基を分子中に少なくとも1個有するベンジルアミン、あるいはその誘導体

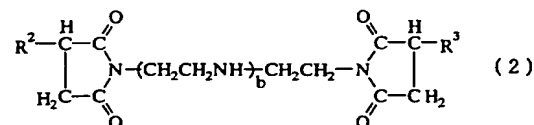
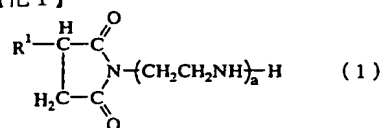
(A-3) 炭素数40~400のアルキル基又はアルケニル基を分子中に少なくとも1個有するポリアミン、あるいはその誘導体

の中から選ばれる1種又は2種以上の化合物等が挙げられる。

【0014】前記の(A-1)コハク酸イミドとしては、より具体的には、下記的一般式(1)及び(2)で示される化合物等が挙げられる。

【0015】

【化1】



【0016】前記一般式(1)中、R<sup>1</sup>は炭素数40~400、好ましくは60~350のアルキル基又はアルケニル基を示し、aは1~5、好ましくは2~4の整数を示す。前記一般式(2)中、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、それぞれ個別に炭素数40~400、好ましくは60~350のアルキル基又はアルケニル基を示し、bは0~4、好ましくは1~3の整数を示す。

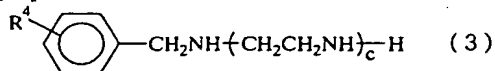
【0017】なお、コハク酸イミドとしては、イミド化に際しては、ポリアミンの一端に無水コハク酸が付加した、一般式(1)のようないわゆるモノタイプのコハク酸イミドと、ポリアミンの両端に無水コハク酸が付加した、一般式(2)のようないわゆるビスタイプのコハク酸イミドがあるが、そのいずれでも、またこれらの混合物でも使用可能である。

【0018】前記の(A-2)ベンジルアミンとしては、より具体的には、一般式(3)で表される化合物等

が挙げられる。

【0019】

【化2】



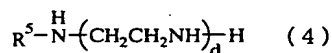
【0020】前記一般式(3)中、 $\text{R}^4$ は炭素数40～400、好ましくは60～350のアルキル基又はアルケニル基を示し、 $c$ は1～5、好ましくは2～4の整数を示す。

【0021】このベンジルアミンの製造方法は何ら限定されるものではないが、例えば、プロピレンオリゴマー、ポリブテン、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体等のポリオレフィンをフェノールと反応させてアルキルフェノールとした後、これにホルムアルデヒドとジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン等のポリアミンをマンニッヒ反応により反応させることにより得ることができる。

【0022】前記の(A-3)ポリアミンとしては、より具体的には、一般式(4)で表される化合物等が挙げられる。

【0023】

【化3】



【0024】前記一般式(4)中、 $\text{R}^5$ は炭素数40～400、好ましくは60～350のアルキル基又はアルケニル基を示し、 $d$ は1～5、好ましくは2～4の整数を示す。

【0025】このポリアミンの製造法は何ら限定されるものではないが、例えば、プロピレンオリゴマー、ポリブテン、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体等のポリオレフィンを塩素化した後、これにアンモニヤやエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン等のポリアミンを反応させることにより得ることができる。

【0026】また、前記含窒素化合物の誘導体としては、具体的には例えば、前述したような含窒素化合物に炭素数2～30のモノカルボン酸(脂肪酸等)やシュウ酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の炭素数2～30のポリカルボン酸を作用させて、残存するアミノ基及び/又はイミノ基の一部又は全部を中和したり、アミド化した、いわゆるカルボン酸変性化合物や、前述したような含窒素化合物に硫黄化合物を作用させた硫黄変性化合物及びこれらの混合物等が挙げられる。

【0027】本発明の(A)成分は、上述の含窒素化合物又はそれらの誘導体をホウ素化合物で変性したものである。含窒素化合物又はそれらの誘導体のホウ素化合物

による変性の方法は何ら限定されるものでなく、任意の方法が可能であるが、例えば、上述の含窒素化合物又はそれらの誘導体に、ホウ酸、ホウ酸塩又はホウ酸エステル等のホウ素化合物を作用させて、含窒素化合物又はそれらの誘導体中に残存するアミノ基及び/又はイミノ基の一部又は全部を中和したり、アミド化する方法が挙げられる。

【0028】なお、ここでいうホウ素化合物としては、具体的には、オルトホウ酸、メタホウ酸及びテトラホウ酸などが挙げられる。またホウ酸塩としては、具体的には、ホウ酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩又はアンモニウム塩などが挙げられ、より具体的には、メタホウ酸リチウム、四ホウ酸リチウム、五ホウ酸リチウム、過ホウ酸リチウムなどのホウ酸リチウム；メタホウ酸ナトリウム、二ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、五ホウ酸ナトリウム、六ホウ酸ナトリウム、八ホウ酸ナトリウムなどのホウ酸ナトリウム；メタホウ酸カリウム、四ホウ酸カリウム、五ホウ酸カリウム、六ホウ酸カリウム、八ホウ酸カリウムなどのホウ酸カリウム；メタホウ酸カルシウム、二ホウ酸カルシウム、四ホウ酸カルシウム、四ホウ酸五カルシウム、六ホウ酸カルシウムなどのホウ酸カルシウム；メタホウ酸マグネシウム、二ホウ酸マグネシウム、四ホウ酸三マグネシウム、四ホウ酸五マグネシウム、六ホウ酸マグネシウムなどのホウ酸マグネシウム；及びメタホウ酸アンモニウム、四ホウ酸アンモニウム、五ホウ酸アンモニウム、八ホウ酸アンモニウムなどのホウ酸アンモニウム等が挙げられる。また、ホウ酸エステルとしては、ホウ酸と好ましくは炭素数1～6のアルキルアルコールとのエステルが挙げられ、より具体的には、ホウ酸モノメチル、ホウ酸ジメチル、ホウ酸トリメチル、ホウ酸モノエチル、ホウ酸ジエチル、ホウ酸トリエチル、ホウ酸モノプロピル、ホウ酸ジプロピル、ホウ酸トリプロピル、ホウ酸モノブチル、ホウ酸ジブチル、ホウ酸トリブチル等が挙げられる。

【0029】本発明の(A)成分としては、特に疲労寿命の向上と耐摩耗性を向上する効果に優れる点から、上述した(A-1)炭素数40～400のアルキル基又はアルケニル基を分子中に少なくとも1個有するコハク酸イミド、あるいはその誘導体を含窒素化合物とし、これをホウ素化合物により変性したもの、又はこれらの混合物が好ましく用いられる。

【0030】本発明の潤滑油組成物において、任意に選ばれた1種類あるいは2種類以上の(A)成分の含有量の下限値は、潤滑油組成物全量基準で、ホウ素元素量として0.004質量%、好ましくは0.005質量%である。一方、その含有量の上限値は、潤滑油組成物全量基準で、ホウ素元素量として0.05質量%、好ましくは0.02質量%、さらに好ましくは0.015質量%、特に好ましくは0.010質量%である。(A)成分の含有量が上記下限値未満の場合は、(A)成分配合

による摩耗防止性に乏しく、一方、(A)成分の含有量が上記上限値を超える場合は、疲労寿命が低下する懸念があるため、それぞれ好ましくない。

#### 【0031】(3)(B)金属系清浄剤

本発明の潤滑油組成物における(B)成分は、アルカリ土類金属系清浄剤である。本発明における(B)成分としては、その全塩基価が0~500mg KOH/g、好ましくは0~400mg KOH/gであることが望ましい。(B)成分の全塩基価が500mg KOH/gを超える場合は構造的に不安定であり、組成物の貯蔵安定性が悪化するため好ましくない。なおここで言う全塩基価とは、JIS K2501「石油製品及び潤滑油—中和価試験法」の7.に準拠して測定される過塩素酸法による全塩基価を意味している。

【0032】本発明においては、(B)成分を併用することにより、ピッチングやフレーキングなどの疲労を防止する性能と耐摩耗性が向上するのみでなく、湿式クラッチの摩擦特性を最適化し、かつ繰り返し圧縮に対する強度低下を抑えることができる。

#### 【0033】(B)成分の具体例としては、例えば

(B-1) 全塩基価が0~500mg KOH/gのアルカリ土類金属スルフォネート

(B-2) 全塩基価が0~500mg KOH/gのアルカリ土類金属サリシレート

(B-3) 全塩基価が0~500mg KOH/gのアルカリ土類金属フェネートの中から選ばれる1種類又は2種類以上の金属系清浄剤等が挙げられる。

【0034】前記の(B-1)アルカリ土類金属スルフォネートとしては、より具体的には、分子量100~1500、好ましくは200~700のアルキル芳香族化合物をスルホン化することによって得られるアルキル芳香族スルホン酸のアルカリ土類金属塩、特にマグネシウム塩及び/又はカルシウム塩が好ましく用いられ、アルキル芳香族スルホン酸としては、具体的にはいわゆる石油スルホン酸や合成スルホン酸等が挙げられる。

【0035】石油スルホン酸としては、一般に鉱油の潤滑油留分のアルキル芳香族化合物をスルホン化したものやホワイトオイル製造時に副生する、いわゆるマホガニー酸等が用いられる。また合成スルホン酸としては、例えば洗剤の原料となるアルキルベンゼン製造プラントから副生したり、ポリオレフィンベンゼンにアルキル化することにより得られる、直鎖状又は分枝状のアルキル基を有するアルキルベンゼンを原料とし、これをスルホン化したもの、あるいはジノニルナフタレンをスルホン化したもの等が用いられる。またこれらアルキル芳香族化合物をスルホン化の際のスルホン化剤としては特に制限はないが、通常、発煙硫酸や硫酸が用いられる。

【0036】また、前記の(B-2)アルカリ土類金属

サリシレートとしては、より具体的には、炭素数4~30、好ましくは6~18の直鎖状又は分枝状のアルキル基を少なくとも1個有するアルキルサリチル酸のアルカリ土類金属塩、特にマグネシウム塩及び/又はカルシウム塩等が好ましく用いられる。

【0037】また、前記の(B-3)アルカリ土類金属フェネートとしては、より具体的には、炭素数4~30、好ましくは炭素数6~18の直鎖状又は分枝状のアルキル基を少なくとも1個有するアルキルフェノールと硫黄を反応させて得られるアルキルフェノールサルファイド又はこのアルキルフェノールとホルムアルデヒドを反応させて得られるアルキルフェノールのマンニッヒ反応生成物のアルカリ土類金属塩、特にマグネシウム塩及び/又はカルシウム塩等が好ましく用いられる。

【0038】また、アルカリ土類金属スルフォネート、アルカリ土類金属サリシレート及びアルカリ土類金属フェネートには、その金属塩が0~500mg KOH/gの範囲にある限りにおいて、アルキル芳香族スルホン酸、アルキルサリチル酸、アルキルフェノール、アルキルフェノールサルファイド、アルキルフェノールのマンニッヒ反応生成物等を、直接、マグネシウム及び/又はカルシウムのアルカリ土類金属の酸化物や水酸化物等のアルカリ土類金属塩基と反応させたり、又は一度ナトリウム塩やカリウム塩等のアルカリ金属塩としてからアルカリ土類金属塩と置換させること等により得られる中性塩(正塩)だけでなく、さらにこれら中性塩(正塩)と過剰のアルカリ土類金属塩やアルカリ土類金属塩基(アルカリ土類金属の水酸化物や酸化物)を水の存在下で加熱することにより得られる塩基性塩や、炭酸ガスの存在下で中性塩(正塩)をアルカリ土類金属の塩基と反応させることにより得られる過塩基性塩(超塩基性塩)も含まれる。

【0039】なお、これらの反応は、通常、溶媒(ヘキサン等の脂肪族炭化水素溶剤、キシレン等の芳香族炭化水素溶剤、軽質潤滑油基油等)中で行われる。また、金属系清浄剤は通常、軽質潤滑油基油等で希釈された状態で市販されており、また、入手可能であるが、一般的に、その金属含有量が1.0~20質量%、好ましくは2.0~16質量%のものをを用いるのが望ましい。

【0040】本発明においては、これらのうち、カルシウムスルホネート、カルシウムサリシレート、マグネシウムスルホネート、マグネシウムサリシレートが好ましく用いられるが、摩耗防止性及び疲労寿命をより高めることができることからカルシウムスルホネートが特に好ましく用いることができる。

【0041】本発明の潤滑油組成物において、(B)成分の含有量の下限値は、潤滑油組成物全量基準で、アルカリ土類金属量として0.01質量%、好ましくは0.015質量%である。一方、(B)成分の含有量の上限値には特に限定はないが、アルカリ土類金属量として

0.2質量%以下であることが好ましく、0.15質量%以下であることが特に望ましい。(B)成分の含有量が上記下限値未満の場合には、既に述べた(A)成分と後に述べる(C)成分を併用した場合でも、ピッチングやフレーキングなどの疲労を防止する効果が不足し、一方、(B)成分の含有量がアルカリ土類金属量として0.2質量%を超える場合は、組成物の酸化安定性が低下する恐れがある。

【0042】(4)(C)イオウ系添加剤

本発明の潤滑油組成物における(C)成分は、イオウ系添加剤である。(C)イオウ系添加剤の具体例としては、下記(C-1)～(C-6)の中から選ばれる1種類又は2種類以上のイオウ系添加剤が挙げられる。

(C-1)チアゾール化合物

(C-2)チアジアゾール化合物

(C-3)ジチオカーバメート化合物

(C-4)モリブデンジチオカーバメート化合物

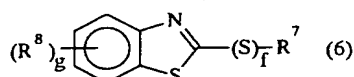
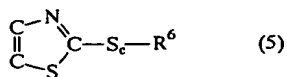
(C-5)ジハイドロカルビルポリサルファイド化合物

(C-6)硫化エステル化合物

【0043】前記の(C-1)チアゾール化合物としては、下記一般式(5)及び(6)で表される化合物が好ましく用いられる。

【0044】

【化4】



【0045】上記一般式(5)及び(6)中、 $\text{R}^6$ 及び $\text{R}^7$ はそれぞれ水素原子、炭素数1～30の炭化水素基を表し、 $\text{R}^8$ は炭素数1～4のアルキル基を表し、e、f及びgはそれぞれ個別に0～3の整数を示す。

【0046】これらの中でも、上記一般式(6)で表されるベンゾチアゾール化合物が特に好ましい。ここで、上記一般式(5)及び(6)中の $\text{R}^6$ および $\text{R}^7$ で表される炭素数1～30の炭化水素基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アルキルシクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキルアリール基、及びアリールアルキル基を挙げることができる。

【0047】上記アルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基等のアルキル基（これらアルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）を挙げることができる。上記シクロアルキル基としては、具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプ

チル基等の炭素数5～7のシクロアルキル基を挙げることができる。

【0048】上記アルキルシクロアルキル基としては、具体的には、メチルシクロペンチル基、ジメチルシクロペンチル基、メチルエチルシクロペンチル基、ジエチルシクロペンチル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、メチルエチルシクロヘキシル基、ジエチルシクロヘキシル基、メチルシクロヘプチル基、ジメチルシクロヘプチル基、メチルエチルシクロヘプチル基、ジエチルシクロヘプチル基等の炭素数6～11のアルキルシクロアルキル基（アルキル基のシクロアルキル基への置換位置も任意である）を挙げることができる。

【0049】上記アルケニル基としては、具体的には、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ペンタデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘプタデセニル基、オクタデセニル基等のアルケニル基（これらアルケニル基は直鎖状でも分枝状でもよく、また二重結合の位置も任意である）を挙げることができる。

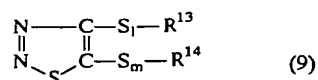
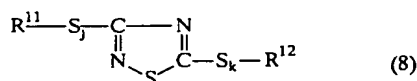
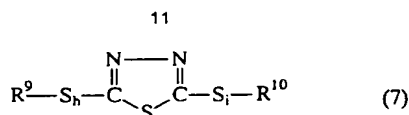
【0050】上記アリール基としては、具体的には、フェニル基、ナフチル基等のアリール基を挙げることができる。上記アルキルアリール基としては、具体的には、トリル基、キシリル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、ペンチルフェニル基、ヘキシルフェニル基、ヘプチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、デシルフェニル基、ウンデシルフェニル基、ドデシルフェニル基等の炭素数7～18のアルキルアリール基（アルキル基は直鎖状でも分枝状でもよく、またアリール基への置換位置も任意である）を挙げることができる。

【0051】上記アリールアルキル基としては、具体的には、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基等の炭素数7～12のアリールアルキル基（これらアルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）を挙げることができる。

【0052】またここでいう(C-2)チアジアゾール化合物としては、下記一般式(7)～(9)で表される、1, 3, 4-チアジアゾール化合物、1, 2, 4-チアジアゾール化合物及び1, 4, 5-チアジアゾール化合物が挙げられる。

【0053】

【化5】



【0054】上記一般式(7)～(9)中、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 及び $\text{R}^{14}$ は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子又は炭素数1～30の炭化水素基を表し、 $h$ 、 $i$ 、 $j$ 、 $k$ 、 $l$ 及び $m$ は同一でも異なってもよく、それぞれ個別に0～8の整数を表す。

【0055】ここで、上記一般式(7)～(9)中、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 及び $\text{R}^{14}$ で表される炭素数1～30の炭化水素基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アルキルシクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキルアリール基、及びアリールアルキル基を挙げることができる。

【0056】上記アルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基等のアルキル基（これらアルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）を挙げることができる。上記シクロアルキル基としては、具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等の炭素数5～7のシクロアルキル基を挙げることができる。

【0057】上記アルキルシクロアルキル基としては、具体的には、メチルシクロペンチル基、ジメチルシクロペンチル基、メチルエチルシクロペンチル基、ジエチルシクロペンチル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、メチルエチルシクロヘキシル基、ジエチルシクロヘキシル基、メチルシクロヘプチル基、ジメチルシクロヘプチル基、メチルエチルシクロヘプチル基、ジエチルシクロヘプチル基等の炭素数6～11のアルキルシクロアルキル基（アルキル基のシクロアルキル基への置換位置も任意である）を挙げることができる。

【0058】上記アルケニル基としては、具体的には、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ペンタデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘプタデセニル基、オクタデセニル基等のアル

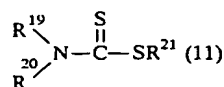
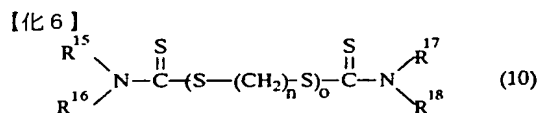
ケニル基（これらアルケニル基は直鎖状でも分枝状でもよく、また二重結合の位置も任意である）を挙げることができる。

【0059】上記アリール基としては、具体的には、フェニル基、ナフチル基等のアリール基を挙げることができる。上記アルキルアリール基としては、具体的には、トリル基、キシリル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、ペンチルフェニル基、ヘキシルフェニル基、ヘプチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、デシルフェニル基、ウンデシルフェニル基、ドデシルフェニル基等の炭素数7～18のアルキルアリール基（アルキル基は直鎖状でも分枝状でもよく、またアリール基への置換位置も任意である）を挙げることができる。

【0060】上記アリールアルキル基としては、具体的には、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基等の炭素数7～12のアリールアルキル基（これらアルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）を挙げることができる。

【0061】前記の(C-3)ジチオカーバメート化合物としては、任意のジチオカーバメートが使用可能であるが、下記の一般式(10)及び(11)で表される化合物が好ましい具体例として挙げられる。

【0062】

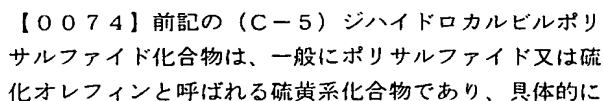


【0063】一般式(10)および(11)において、 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{16}$ 、 $\text{R}^{17}$ 、 $\text{R}^{18}$ 、 $\text{R}^{19}$ および $\text{R}^{20}$ はそれぞれ個別に、炭素数1～30、好ましくは1～20の炭化水素基を示し、 $\text{R}^{21}$ は水素原子または炭素数1～30、好ましくは水素原子または炭素数1～20の炭化水素基を示し、 $n$ は0～4の整数を、そして $o$ は0～6の整数を示す。上記 $\text{R}^{15}$ ～ $\text{R}^{21}$ で表される炭素数1～30の炭化水素基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アルキルシクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキルアリール基、及びアリールアルキル基を挙げることができる。

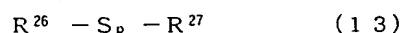
【0064】上記アルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基等のアルキル基（これら



【化 7】



は下記一般式 (13) で表される。



【0075】一般式 (13) において、 $R^{26}$  及び  $R^{27}$  はそれぞれ個別に、炭素数 3～20 の直鎖状又は分枝状のアルキル基、炭素数 6～20 のアリール基、炭素数 7～20 のアルキルアリール基あるいは炭素数 7～20 のアリールアルキル基を表し、 $p$  は 2～6、好ましくは 2～5 の整数を表す。

【0076】上記  $R^{26}$  及び  $R^{27}$  で表されるアルキル基としては、具体的には、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、直鎖又は分枝ペンチル基、直鎖又は分枝ヘキシル基、直鎖又は分枝ヘプチル基、直鎖又は分枝オクチル基、直鎖又は分枝ノニル基、直鎖又は分枝デシル基、直鎖又は分枝ウンデシル基、直鎖又は分枝ドデシル基、直鎖又は分枝トリデシル基、直鎖又は分枝テトラデシル基、直鎖又は分枝ペンタデシル基、直鎖又は分枝ヘキサデシル基、直鎖又は分枝ヘプタデシル基、直鎖又は分枝オクタデシル基、直鎖又は分枝ノナデシル基、直鎖又は分枝イコシル基を挙げることができる。

【0077】上記  $R^{26}$  及び  $R^{27}$  で表されるアリール基としては、具体的には、フェニル基、ナフチル基などを挙げることができる。上記  $R^{26}$  及び  $R^{27}$  で表されるアルキルアリール基としては、具体的には、トリル基 (全ての構造異性体を含む)、エチルフェニル基 (全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分枝プロピルフェニル基 (全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分枝ブチルフェニル基 (全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分枝ペンチルフェニル基 (全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分枝ヘキシルフェニル基 (全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分枝ヘプチルフェニル基 (全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分枝オクチルフェニル基 (全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分枝ノニルフェニル基 (全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分枝デシルフェニル基 (全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分枝ウンデシルフェニル基 (全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分枝ドデシルフェニル基 (全ての構造異性体を含む)、キシリル基 (全ての構造異性体を含む)、エチルメチルフェニル基 (全ての構造異性体を含む)、ジエチルフェニル基 (全ての構造異性体を含む)、ジ (直鎖又は分枝) プロピルフェニル基 (全ての構造異性体を含む)、ジ (直鎖又は分枝) ブチルフェニル基 (全ての構造異性体を含む)、メチルナフチル基 (全ての構造異性体を含む)、エチルナフチル基 (全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分枝プロピルナフチル基 (全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分枝ブチルナフチル基 (全ての構造異性体を含む)、ジメチルナフチル基 (全ての構造異性体を含む)、エチルメチルナフチル基 (全ての構造異性体を含む)、ジエチルナフチル基 (全ての構造異性体を含む)、ジ (直鎖又は分枝) プロピルナフチル基 (全ての

構造異性体を含む)、ジ (直鎖又は分枝) ブチルナフチル基 (全ての構造異性体を含む)などを挙げることができる。

【0078】上記  $R^{26}$  及び  $R^{27}$  で表されるアリールアルキル基としては、具体的には、ベンジル基、フェニルエチル基 (全ての異性体を含む)、フェニルプロピル基 (全ての異性体を含む)などを挙げることができる。

【0079】上記  $R^{26}$  及び  $R^{27}$  は、それぞれプロピレン、1-ブテン又はイソブチレンから誘導された炭素数 3～18 のアルキル基、炭素数 6～8 のアリール基、炭素数 7～8 のアルキルアリール基、あるいは炭素数 7～8 のアリールアルキル基であることが好ましい。

【0080】具体的には、上記アルキル基としては、例えば、イソプロピル基、プロピレン 2 量体から誘導される分枝状ヘキシル基 (全ての分枝状異性体を含む)、プロピレン 3 量体から誘導される分枝状ノニル基 (全ての分枝状異性体を含む)、プロピレン 4 量体から誘導される分枝状ドデシル基 (全ての分枝状異性体を含む)、プロピレン 5 量体から誘導される分枝状ペンタデシル基 (全ての分枝状異性体を含む)、プロピレン 6 量体から誘導される分枝状オクタデシル基 (全ての分枝状異性体を含む)、 $sec$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、1-ブテン 2 量体から誘導される分枝状オクチル基 (全ての分枝状異性体を含む)、イソブチレン 2 量体から誘導される分枝状オクチル基 (全ての分枝状異性体を含む)、1-ブテン 3 量体から誘導される分枝状ドデシル基 (全ての分枝状異性体を含む)、イソブチレン 3 量体から誘導される分枝状ドデシル基 (全ての分枝状異性体を含む)、1-ブテン 4 量体から誘導される分枝状ヘキサデシル基 (全ての分枝状異性体を含む)、イソブチレン 4 量体から誘導される分枝状ヘキサデシル基 (全ての分枝状異性体を含む)などを挙げることができる。アリール基としては、例えば、フェニル基を挙げることができる。アルキルアリール基としては、例えば、トリル基 (全ての構造異性体を含む)、エチルフェニル基 (全ての構造異性体を含む)、キシリル基 (全ての構造異性体を含む)などを挙げることができる。アリールアルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェニルエチル基 (全ての異性体を含む)などを挙げることができる。

【0081】さらに、上記  $R^{26}$  及び  $R^{27}$  は、耐フレーキング性、耐焼き付き性により優れることから、それぞれ別個に、エチレン又はプロピレンから誘導された炭素数 3～18 の分枝状アルキル基であることがより好ましく、エチレン又はプロピレンから誘導された炭素数 6～15 の分枝状アルキル基であることが特に好ましい。

【0082】また、(C-5) ジハイドロカルビルポリサルファイド化合物としては、任意の硫黄含有量のものを使用できるが、耐フレーキング性及び耐焼き付き性の点から、通常、硫黄含有量が 10～55 質量%、好ましくは 20～50 質量%のものをを用いることが好ましい。

【0083】前記の(C-6)硫化エステル化合物としては、具体的には、牛脂、豚脂、魚脂、菜種油、大豆油などの動植物油脂；不飽和脂肪酸（オレイン酸、リノール酸又は上記の動植物油脂から抽出された脂肪酸類などを含む）と各種アルコールとを反応させて得られる不飽和脂肪酸エステル；及びこれらの混合物などを任意の方法で硫化することにより得られるものが挙げられる。

【0084】また、(C-6)硫化エステル化合物としては、任意の硫黄含有量のものを使用できるが、耐フレーキング性及び耐焼き付き性の点から、通常、硫黄含有量が2～40質量%、好ましくは5～35質量%のものをを用いることが好ましい。

【0085】本発明の潤滑油組成物には、(C)イオウ系添加剤として、前記(C-1)～(C-6)で示される化合物の中から選ばれる一種の化合物を単独で、あるいは2種以上を適宜組み合わせ使用することができる。

【0086】本発明の潤滑油組成物において、(C)イオウ系添加剤の含有量の下限値は、潤滑油組成物全量基準で、イオウ元素量として、0.01質量%であり、好ましくは0.02質量%である。一方、その含有量の上限値は、潤滑油組成物全量基準で、イオウ元素量として、0.3質量%であり、好ましくは0.2質量%である。(C)成分の含有量が上記下限値未満の場合には、ピッチングやフレーキングを防止する性能に劣り、また、(C)成分の含有量が上記上限値を超える場合には、酸化安定性が悪化するうえ、腐食摩耗による摩耗防止性の低下がおこるため、それぞれ好ましくない。

【0087】(5)その他の添加剤  
潤滑油組成物としての性能をさらに高める目的で、公知の潤滑油添加剤を加えることができる。添加できる添加剤としては、例えば、(D)ホウ素を含有しない無灰分散剤、(E)摩擦調整剤、(F)酸化防止剤、(G)ホウ素系極圧添加剤、(H)摩耗防止剤、(I)粘度指数向上剤、(J)錆止め剤、(K)腐食防止剤、(L)流動点降下剤、(M)ゴム膨潤剤、(N)消泡剤、(O)着色剤等を挙げることができる。これらは単独で、あるいは数種類組合わせて用いることができる。

【0088】(D)ホウ素を含有しない無灰分散剤  
本発明の潤滑油組成物に併用可能なホウ素を含有しない無灰分散剤としては、具体的には(A)成分の項で述べたホウ素化合物で変性する前の無灰分散剤が挙げられる。本発明においては、それらの中から任意に選ばれた1種類あるいは2種類以上の化合物を、任意の量、併用することができる。本発明において、ホウ素を含有しない無灰分散剤を併用する場合は、通常、その含有量は、潤滑油組成物全量基準で0.1～10質量%であるのが望ましい。

【0089】(E)摩擦調整剤  
本発明の潤滑油組成物に併用可能な摩擦調整剤として

は、潤滑油用の摩擦調整剤として通常用いられる任意の化合物が使用可能であるが、炭素数6～30のアルキル基又はアルケニル基、特に炭素数6～30の直鎖アルキル基又は直鎖アルケニル基を分子中に少なくとも1個有する、アミン化合物、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド、脂肪酸金属塩等が挙げられる。

【0090】アミン化合物としては、炭素数6～30の直鎖状若しくは分枝状、好ましくは直鎖状の脂肪族モノアミン、直鎖状若しくは分枝状、好ましくは直鎖状の脂肪族ポリアミン、又はこれら脂肪族アミンのアルキレンオキシド付加物等が例示できる。脂肪酸エステルとしては、炭素数7～31の直鎖状又は分枝状、好ましくは直鎖状の脂肪酸と、脂肪族1価アルコール又は脂肪族多価アルコールとのエステル等が例示できる。脂肪酸アミドとしては、炭素数7～31の直鎖状又は分枝状、好ましくは直鎖状の脂肪酸と、脂肪族モノアミン又は脂肪族ポリアミンとのアミド等が例示できる。脂肪酸金属塩としては、炭素数7～31の直鎖状又は分枝状、好ましくは直鎖状の脂肪酸の、アルカリ土類金属塩（マグネシウム塩、カルシウム塩等）や亜鉛塩等が挙げられる。

【0091】本発明においては、これらの摩擦調整剤の中から任意に選ばれた1種類あるいは2種類以上の化合物を、任意の量で含有させることができる。本発明において、これらの摩擦調整剤を併用する場合は、通常、その含有量は、潤滑油組成物全量基準で0.01～5.0質量%、好ましくは0.03～3.0質量%であるのが望ましい。

【0092】(F)酸化防止剤

本発明の潤滑油組成物に併用可能な酸化防止剤としては、フェノール系化合物やアミン系化合物等、潤滑油に一般的に使用されているものであれば使用可能である。具体的には、2-6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール等のアルキルフェノール類、メチレン-4,4-ビスフェノール（2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール）等のビスフェノール類、フェニル-α-ナフチルアミン等のナフチルアミン類、ジアルキルジフェニルアミン類、ジ-2-エチルヘキシルジチオリン酸亜鉛等のジアルキルジチオリン酸亜鉛類、(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)脂肪酸（プロピオン酸等）と1価又は多価アルコール、例えばメタノール、オクタデカノール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリスリトール等とのエステル等が挙げられる。これらの中から任意に選ばれた1種類あるいは2種類以上の化合物は、任意の量で含有させることができる。本発明において、これらの酸化防止剤を併用する場合は、通常、その含有量は、潤滑油組成物全量基準で0.01～5.0質量%であるのが望ましい。

【0093】(G)ホウ素系極圧添加剤

本発明の潤滑油組成物に併用可能なホウ素系極圧添加剤としては、アルカリ金属ホウ酸塩もしくはその水和物が挙げられ、具体的には、ホウ酸リチウム水和物、ホウ酸ナトリウム水和物、ホウ酸カリウム水和物、ホウ酸ルビジウム水和物、ホウ酸セシウム水和物などを挙げることができる。特に好ましくはホウ酸カリウム水和物である。これらのアルカリ金属ホウ酸塩は、例えば、ホウ素とアルカリ金属（カリウム、ナトリウム等）との原子比が 2.0~4.5（ホウ素／アルカリ金属）の範囲となるように水酸化カリウムもしくは水酸化ナトリウムとホウ酸とを水に溶解させ、この溶液を中性のアルカリ土類金属スルホネートまたはコハク酸イミド系無灰分散剤を含む油溶液に加え、激しく攪拌して油中水型エマルジョンを作り、それを脱水して得たホウ酸カリウム水和物もしくはホウ酸ナトリウム水和物の微粒子状の分散液として得ることができる。これらの中から任意に選ばれた 1 種類あるいは 2 種類以上の化合物は、任意の量を含有させることができるが、通常、その含有量は、組成物全量基準でホウ素元素量として 0.002~0.1 質量%である。

#### 【0094】(H) 摩耗防止剤

本発明の潤滑油組成物に摩耗防止剤としては、ジアルキルジチオリン酸亜鉛、リン酸、リン酸モノエステル類、リン酸ジエステル類、リン酸トリエステル類、あるいは、リン酸、リン酸モノエステル類、リン酸ジエステル類の金属塩やアミン塩、及びこれらの混合物等が挙げられる。ここに挙げた摩耗防止剤のうち、リン酸を除いたものは、通常、炭素数 2~30、好ましくは 3~20 の炭化水素基を含有する化合物である。本発明の潤滑油組成物において上記摩耗防止剤を含有させる場合、その含有量は、好ましくは潤滑油組成物全量基準でリン元素として 0.005~0.2 質量%である。リン元素として 0.005 質量%未満の場合は、耐摩耗性に対して効果がなく、0.2 質量%を超える場合は、酸化安定性が悪化するため、それぞれ好ましくない。

#### 【0095】(I) 粘度指数向上剤

本発明の潤滑油組成物に併用可能な粘度指数向上剤としては、具体的には、各種メタクリル酸エステルから選ばれる 1 種又は 2 種以上のモノマーの重合体又は共重合体、若しくはその水添物などのいわゆる非分散型粘度指数向上剤、又はメタクリル酸エステルと、窒素化合物を含む各種メタクリル酸エステルとを共重合させたいわゆる分散型粘度指数向上剤等が例示できる。他の粘度指数向上剤の具体例としては、非分散型又は分散型エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体（ $\alpha$ -オレフィンとしてはプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン等が例示できる。）又はその水素化物、ポリイソブチレン又はその水添物、スチレン-ジエン共重合体の水素化物、スチレン-無水マレイン酸エステル共重合体、ポリアルキルスチレン等が挙げられる。

【0096】これら粘度指数向上剤の分子量は、せん断安定性を考慮して選定することが必要である。具体的には、粘度指数向上剤の数平均分子量は、例えば分散型及び非分散型ポリメタクリレートの場合では、5,000~150,000、好ましくは 5,000~35,000 のものが、ポリイソブチレン又はその水素化物の場合は 800~5,000、好ましくは 1,000~4,000 のものが、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体又はその水素化物の場合は 800~150,000、好ましくは 3,000~12,000 のものが好ましい。

【0097】またこれら粘度指数向上剤の中でもエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体又はその水素化物を用いた場合には、特にせん断安定性に優れた潤滑油組成物を得ることができる。本発明においては、これらの粘度指数向上剤の中から任意に選ばれた 1 種類あるいは 2 種類以上の化合物を、任意の量で含有させることができる。本発明において、これらの粘度指数向上剤を含有させる場合は、通常、その含有量は、潤滑油組成物全量基準で 0.1~40.0 質量%であるのが望ましい。

#### 【0098】(J) 錆止め剤

錆止め剤としては、例えば、アルケニルコハク酸、アルケニルコハク酸エステル、多価アルコールエステル、石油スルホネート、ジニルナフタレンスルホネート等を挙げることができる。

#### 【0099】(K) 腐食防止剤

本発明の潤滑油組成物に併用可能な腐食防止剤としては、潤滑油用の腐食防止剤として通常用いられる任意の化合物が使用可能であるが、例えば、ベンゾトリアゾール系、トリルトリアゾール系、チアジアゾール系、イミダゾール系化合物等が挙げられる。

#### 【0100】(L) 流動点降下剤

流動点降下剤としては、例えば、使用する潤滑油基油に適合するポリメタクリレート系のポリマー等を挙げることができる。

#### 【0101】(M) ゴム膨潤剤

ゴム膨潤剤としては、芳香族系の化合物、イオウ系の化合物等が挙げられる。

#### 【0102】(N) 消泡剤

消泡剤としては、例えば、ジメチルシリコンやフルオロシリコン等のシリコン類を挙げることができる。

【0103】本発明においては、これらの添加剤の含有量は任意であるが、これらの添加剤を含有させる場合は、通常、組成物全量基準で、錆止め剤、腐食防止剤、流動点降下剤、ゴム膨潤剤の含有量は 0.005~3 質量%、消泡剤の含有量は 0.0005~0.01 質量%程度である。

#### 【0104】(6) 製品粘度

本発明の潤滑油組成物は、100℃における動粘度が 4~30 mm<sup>2</sup>/s であることが好ましく、更に好ましくは、5~25 mm<sup>2</sup>/s である。

【0105】本発明の潤滑油組成物は、摩耗防止性、ピッチング、フレーキング等の防止性に優れているため疲労寿命を長くすることができる。したがってこのような性能が要求される潤滑油、具体的には、自動車、建設機械、農業機械等のギヤ油、自動変速機用あるいは手動変速機用の潤滑油として好適に用いられる。また、その他、工業用ギヤ油、二輪車、四輪車等の自動車用、発電用、船用等のガソリンエンジン、ディーゼルエンジン、ガスエンジン用の潤滑油、タービン油、圧縮機油等にも好適に使用することができる。

#### 【0106】

【実施例】以下、本発明の内容を実施例および比較例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

【0107】（実施例1～15及び比較例1～8）基油（鉱油：100℃の動粘度が3.8m<sup>2</sup>/s）に表1又は表2に示す各種の添加剤を添加して、各種の潤滑油組成物（表1の実施例、表2の比較例）を調製した。各添加剤の添加量は組成物全量基準である。得られた各種の潤滑油組成物を、（1）摩耗防止性試験、（2）疲労寿命試験により評価した。その性能評価の結果を各表に併記した。なお、比較用として市販の潤滑油組成物（表2の比較例6～8）についても同様に評価し、その結果を併記した。

#### 【0108】（1）摩耗防止性試験

試験機としてIAE歯車試験機を用い、下記の方法で摩耗防止性能を測定した。摩耗試験前の歯車重量および摩耗試験後の歯車重量を測定し、摩耗試験における歯車重量減少量を判断基準として評価した。

（慣らし条件）

油温 : 80℃

回転数 : 2500rpm

荷重 : 380N

試験時間 : 20分

（本試験条件）

油温 : 80℃

回転数 : 3000rpm

荷重 : 380N

試験時間 : 120分

- 10 （判断基準）一般的な市販の自動変速機油やギヤ油の摩耗量は0～100mgの範囲であることから摩耗量が100mg以下であれば摩耗防止性が良好な組成物であると判断した。

#### 【0109】（2）疲労寿命試験

試験機として二円筒疲労試験機を用い、下記の要領で疲労寿命を測定した。

（円筒）

材質 : SCM436

形状 : Φ68mm×10mm

- 20 硬度 : SB3000～340

（試験条件）

周速度 : 駆動側 : 12m/s、被駆動側 : 10m/s

油温 : 60℃

面圧 : 12MPa

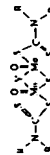
（判断基準）円筒表面にピッチング等の表面損傷が発生するまでの時間を疲労寿命とし、疲労寿命が50h以上であれば、疲労寿命が長い組成物と判断した。

#### 【0110】

【表1】

	実施例													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
基油	鉱油	鉱油	鉱油	鉱油	鉱油	鉱油	鉱油	鉱油	鉱油	鉱油	鉱油	鉱油	鉱油	鉱油
添加剤 (A) ホウ素含有無灰分散剤 ホウ酸塩性ハクゲンイミド	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.012	0.018
(B) アルカリ土類金属として (C) アルカリ土類全濃度併用、質量%アルカリ土類金属として)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.06	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
カルシウムステアレート(300TEN) カルシウムステアレート(1078N) カルシウムグリセレート(1007BN) マグネシウムステアレート(2007EN)														
(C) イオウ系添加剤 チアジアリールA(※1) チアジアリールB(※2) ジチオカーバメートA(※3) ジチオカーバメートB(※4) モリブデンジチオカーバメート(※5) ジヒドロカルビルポリアサルファイド(※6) 酸化油酸(※7)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.6	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
その他添加剤(※)	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
試験結果 炭化防止性(15ギヤ試験) 摩耗量 疲労寿命(二万回転試験) 備考あり	28	11	30	22	16	18	72	34	22	>120	41	32	6	5
b	97	103	108	96	>120	105	>120	>120	>120	>120	87	91	84	76

※1	2.5-ビス (オクチルジチオ) -1,3,4,4-チアジアゾール
※2	2-ハキシルジチオ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール
※3	メチレンビス (ジブチルジチオカカーバメート)
※4	ビス (ジペンチルジチオカルバモール) ジスルフィド
※5	下記表で表わされるモリブデンジチオカカーバメート化合物



式中Rは炭素数も又は13のアルキル基、YはO又はSを示す。

※6 酸化ポリイソブチレン；イオウ含量 45質量%

※7 硫ヒラード：イオウ含量 30質量%

※8 (D)ホウ素を含有しないコハク酸イミド系無反分岐剤

(E)アミン系及びエステル系厚膜塗料

(F)アミン系及びフェノール系融け防止剤

(H)リン系虫体防止剤

(1)ポリメタクリレート系粘着指数向上剤

(シ)ポリメタクリレート系流動点降下剤

[illegible]

【 0 1 1 1 】

【表 2】

※1	2,5-ビス（オクチルジチオ）-1,3,4-チアアジアゾール
※2	2-ヘキシルジチオ-5-メルカプト-1,3,4-チアアジアゾール
※3	メチレンビス（ジブチルジチオカーバメート）
※4	ビス（ジペンチルジチオカルバモイル）ジスルフィド
※5	下記式で表わされるモリブデンジチオカーバメート化合物；モリブデン含量 4.8質量%



- ※5 硫化ポリイソブチレン；イオウ含量 45質量%
- ※7 硫化ラード；イオウ含量 30質量%
- ※8 (D)ホウ素を含むしないハク酸イミド系界面活性剤  
(E)アミン系及びエステル系界面活性剤  
(F)アミン系及びフェノール系酸化防止剤  
(H)リン系酸化防止剤  
(I)ポリメタクリレート系粘度増大剤  
(J)ポリメタクリレート系流動点降下剤

【 0 1 1 3 】

30 【発明の効果】本発明の潤滑油組成物は、摩耗防止性に優れ、かつピッチング、フレーキング等を防止することにより疲労寿命を長くすることができる。したがってこのような性能が要求される潤滑油、具体的には、自動車、建設機械、農業機械等のギヤー油、自動変速機用あるいは手動変速機用の潤滑油として好適に用いられる。また、その他、工業用ギヤ油、二輪車、四輪車等の自動車用、発電用、舶用等のガソリンエンジン、ディーゼルエンジン、ガスエンジン用の潤滑油、タービン油、圧縮機油等にも好適に使用することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

FI

テーマコード (参考)

C 1 0 M 135/18

C 1 0 M 135/18

135/20

135/20

135/32

135/32

135/36

135/36

139/00

139/00

A

159/22  
159/24  
// C 1 0 N 10:04  
10:12  
20:00  
30:00  
30:06  
40:00  
40:04  
40:12  
40:25  
40:30

159/22  
159/24  
C 1 0 N 10:04  
10:12  
20:00  
30:00  
30:06  
40:00  
40:04  
40:12  
40:25  
40:30

Z  
G  
A

F ターム(参考) 4H104 BB05C BB24C BG04C BG06C  
BG10C BG11C BG17C BG19C  
BJ05C DA02A DB06C DB07C  
EA22C EB02 FA02 FA06  
LA03 LA20 PA02 PA03 PA07  
PA09 PA20 PA41